

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

### BLACK BORDERS

- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**



⑤1

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

Int. Cl.:

C 11 d, 3/36

C 11 d, 1/66

DEUTSCHES



PATENTAMT

⑤2

Deutsche Kl.: 23 c, 2

⑩

⑪

⑫

⑬

⑭

# Offenlegungsschrift 1617 118

Aktenzeichen: P 16 17 118.9 (H 60350)

Anmeldetag: 26. August 1966

Offenlegungstag: 18. Februar 1971

Ausstellungspriorität: —

⑮

Unionspriorität

⑯

Datum: —

⑰

Land: —

⑱

Aktenzeichen: —

⑤4

Bezeichnung: Verfahren zur Reinigung von etikettierten starren Gegenständen

⑥1

Zusatz zu: —

⑥2

Ausscheidung aus: —

⑦1

Anmelder: Henkel & Cie GmbH, 4000 Düsseldorf

Vertreter: —

⑦2

Als Erfinder benannt: Schlüßler, Hans-Joachim. Dipl.-Chem. Dr., 4000 Düsseldorf

Benachrichtigung gemäß Art. 7 § 1 Abs. 2 Nr. 1 d. Ges. v. 4. 9. 1967 (BGBl. I S. 960): 11. 9. 1969

DT 1617 118

ORIGINAL INSPECTED

• 2. 71 - 109 808/1917

12/90

Henkel & Cie GmbH

Patentabteilung  
D 3288

Düsseldorf-Holthausen, 3. März 1970  
Henkelstr. 67  
Dr. Ge/Jo

1617118

Patentanmeldung P 16 17 118.9

D 3288

"Verfahren zur Reinigung von etikettierten starren Gegenständen"

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Reinigung von etikettierten starren Gegenständen, insbesondere von Flaschen und Behältern.

Reinigungslösungen für starre Gegenstände enthalten neben Alkalien im allgemeinen weitere Zusätze, sogenannte Wirkstoffe. Diese Wirkstoffe sollen einmal die Reinigungswirkung verbessern und zum anderen unerwünschte Effekte bei der Reinigung verhindern. Zu den unerwünschten Effekten sind die Ausscheidungen der Härtebildner des Wassers und ein starkes Schäumen der Reinigungslauge zu rechnen. Als Wirkstoffe werden den Reinigungslaugen im allgemeinen Reinigungsverstärker, wie Phosphate und Polymerphosphate, Komplexmierungsmittel für die Härtebildner des Wassers, wie Polymerphosphate, Gluconate oder organische Phosphorverbindungen, und Netzmittel, wobei schwachschäumende oder schaumdrückende Netzmittel bevorzugt werden, sowie

Neue Unterlagen (Art. 7 § 1 Abs. 2 Nr. 1 Satz 3 des Änderungsges. v. 4.

- 2 -

109808/1917

gegebenenfalls Antischaummittel zugegeben. Bei der Reinigung von alkaliempfindlichen Metalloberflächen werden weiterhin vielfach Korrosionsinhibitoren zugesetzt.

Bei der Reinigung etikettierter Gegenstände treten besondere Schwierigkeiten auf. Durch die Etiketten, das Bedruckungsmaterial und die Klebemittel werden besonders viele Verunreinigungen eingeschleppt. Bei diesen Verunreinigungen handelt es sich vielfach um schaubildende Substanzen oder um solche, die in den Reinigungslaugen in starkschäumende Verbindungen umgewandelt werden.

Hierdurch sind erheblich größere Wirkstoffzugaben erforderlich, um vor allem mit Sicherheit ein Schäumen der Reinigungslaugen zu verhindern und damit eine einwandfreie Reinigung sowie einen reibungslosen Austrag der Etiketten aus den Anlagen zu gewährleisten. Eine Überdosierung der Wirkstoffe ist aber ebenso wie eine Unterdosierung nach Möglichkeit zu verhindern, da sonst sowohl die volle Wirksamkeit der Wirkstoffe beeinträchtigt werden kann als auch durch den Austrag der Etiketten und Verschmutzungen ein erheblicher Wirkstoffverlust auftritt.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, die Zugabe der Wirkstoffe zu den Reinigungslaugen, dem Durchsatz und den eingeschleppten Verunreinigungen anzupassen.

Es wurde nun gefunden, daß diese Aufgabe dadurch gelöst werden kann, daß den Reinigungslaugen geeignete Wirkstoffe, wie Komplexierungsmittel für die Härtebildner des Wassers, Netz- und Antischaummittel sowie gegebenenfalls Reinigungsverstärker durch die eingebrachten Etiketten, denen diese Wirkstoffe eingearbeitet sind, zugeführt werden.

Unter Etiketten im vorgenannten Sinne sollen alle Beklebungen verstanden werden, die auf die Gegenstände zur Kennzeichnung, zu Werbezwecken oder zur dekorativen Gestaltung aufgebracht sind und zwar nicht nur das Etikettenpapier, sondern auch die Papierbeleimung, die Klebstoffe zur Befestigung der Etiketten und deren Bedruckung.

Als Wirkstoffe sind in diesem Zusammenhang alle diejenigen Substanzen bezeichnet, die Reinigungslösungen neben Alkalien normalerweise zugesetzt werden. Es handelt sich hierbei vornehmlich um Komplexierungsmittel für die Härtebildner des Wassers, Netz- und Antischaummittel sowie Reinigungsverstärker.

Als Komplexmierungsmittel für die Härtebildner des Wassers bzw. als Mittel, um deren Abscheidung zu verhindern, können z.B. Polymerphosphate, Gluconate und organische Phosphorverbindungen verwendet werden. Besonders bewährt haben sich Hydroxy- und/oder Aminoalkylphosphonsäuren mit mindestens 2 Phosphoratomen im Molekül, wie beispielsweise Hydroxyäthan-1,1-diphosphonsäure, Hydroxypropan-1,1-diphosphonsäure, Hydroxyhexan-1,1-diphosphonsäure, 1,6-Dihydroxyhexan-1,1,6,6-tetraphosphonsäure, Aminoäthan-1,1-diphosphonsäure, Aminoöktan-1,1-diphosphonsäure, 1-Aminobenzyl-1,1-diphosphonsäure, Aminotri-(methylenphosphonsäure), Aminotri-(isopropylenphosphonsäure), Äthylendiaminotetra-(methylenphosphonsäure), Diäthylentriaminopenta-(methylenphosphonsäure). An Stelle der freien Säuren können auch deren wasserlösliche Salze oder Partialester mit niederen Alkoholen eingesetzt werden. Als niedere Alkohole werden hierbei vorzugsweise solche mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen verwendet. Diese organischen Phosphonsäuren sind schon in sehr kleinen Mengen wirksam und lassen sich in den erforderlichen Konzentrationen besonders gut in die Etikettenpapiere, Leime, Klebstoffe und Bedruckungsmaterialien einarbeiten. Vorzugsweise werden die Komplexbildner in das Etikettenpapier bzw. die Papierbeimung eingearbeitet. Diese Einarbeitung geschieht in an sich bekannter Weise und ist nicht Gegenstand der vorliegenden Erfindung.

Als Netz- und Antischaummittel für die Reinigung von starren Gegenständen sind nur schwach oder nichtschäumende Netzmittel und Antischaummittel, die keine nennenswerten hydrophoben Eigenschaften besitzen, geeignet. Starkschäumende Netzmittel beeinträchtigen durch den großen Schaumanfall den Reinigungseffekt und den Austrag der Etiketten. Die hydrophobierenden Antischaummittel verhindern die Benetzbarkeit der Oberfläche und den Klarspüleffekt. Weiterhin sollen die Netz- und Antischaummittel alkalistabil gegen die Alkalität der Reinigungslauge sein.

Vorzugsweise werden den Reinigungslösungen alkalistabile, oberflächenaktive und schaumdrückende, nichtionogene Substanzen zugesetzt. Insbesondere kommen als Netz- und Antischaummittel solche infrage, die beide Eigenschaften vereinigen, wie Polyäthylen- und Polypropylenaddukte mit Trübungspunkten zwischen 10 und 60° C. Unter Polyäthylen- und Polypropylenaddukten sind solche Verbindungen verstanden, bei denen Äthylenoxyd an hydrophobe Gruppen, wie Fettalkohole, Fettamine, Alkylphenole, Polypropylenglykole und ähnliche Verbindungen, oder Propylenoxyd an hydrophile Gruppen, wie Polyalkohole, Polyamine, Alkanolamine, Polyäthylenglykole und ähnliche Verbindungen angelagert werden.



Die Trübungspunkte beziehen sich auf 1 %ige wäßrige reine Lösungen. Der Trübungspunkt wird jeweils festgestellt durch die langsame Erwärmung einer 1 %igen Lösung und die Beobachtung der ersten optisch gut erkennbaren Trübung. Durch Zugabe von Fremdstoffen wird der Trübungspunkt verändert. Die Trübungspunkte lassen sich durch die Anzahl der angelagerten Äthylenoxyd- bzw. Propylenoxydgruppen variieren.

Die Einarbeitung der Netz- und Antischaummittel in die Etikettenpapiere, Leime, Klebstoffe und Bedruckungsmaterialien erfolgt in an sich bekannter Weise und ist nicht Gegenstand der vorliegenden Erfindung. Vorzugsweise werden die oberflächenaktiven, schaumdrückenden, alkalistabilen, nichtionogenen Mittel den Klebstoffen und Bedruckungsmaterialien zugesetzt. In diesem Falle ist ihre Wirkung größer als bei der Einarbeitung in die Etikettenpapiere.

Den Etikettenpapieren, Leimen, Klebstoffen und Bedruckungsmaterialien können auch noch Reinigungsverstärker, wie Ortho- oder Polymerphosphate eingearbeitet werden. Es genügen für diesen Zweck relativ kleine Mengen, deren Einarbeitung in die Etiketten und Bedruckungsmaterialien keine Schwierigkeiten bereitet.

Die Menge der einzuarbeiten Wirkstoffe richtet sich nach der Größe der Etiketten, der Stärke der Beileimung, der Menge des Klebstoffauftrags und der Bedruckung. Ferner ist die Zusatzmenge der Wirkstoffe davon abhängig, ob sie allen verwendeten Materialien oder nur einzelnen eingearbeitet wird. Die einzuarbeitende Wirkstoffmenge richtet sich weiterhin auch nach den verwendeten Wirkstoffen und ihrem Wirkungsgrad.

Im allgemeinen werden den Etiketten und/oder Bedruckungen die Wirkstoffe in Mengen, bezogen auf das Papiergewicht bzw. den Klebstoff oder die Druckfarben, von 0,1 % bis 5 % Hydroxy- und/oder Aminoalkylphosphonsäure mit zwei Phosphor-Atomen im Molekül bzw. in der Wirkung entsprechende Mengen anderer Komplexbildner, wie beispielsweise 0,3 % bis 10 % Polymerphosphat, und 0,1 % bis 5 % Äthylen- oder Propylenoxydaddukten bzw. in der Wirksamkeit entsprechende Mengen anderer Netz- und Antischaummittel eingearbeitet.

Durch die erfindungsgemäße Zuführung der Wirkstoffe zu den Reinigungslaugen wird deren Zugabe immer genau auf den Durchsatz und die eingebrachten Verschmutzungen abgestimmt. Mit Sicherheit kann eine Unter- oder Überdosierung vermieden

BAD ORIGINAL

und trotzdem die Bäder immer im günstigsten Bereich gefahren werden. Auch bei starkem Schmutzanfall und hohem Durchsatz wird durch die erfindungsgemäße Arbeitsweise ein Schäumen der Reinigungslaugen und eine Ausscheidung von Härtebildnern des Wassers sicher vermieden und ein optimaler Reinigungseffekt erzielt. Ferner brauchen die verwendeten Reinigungslösungen nur Alkalien, vorzugsweise Natron- oder Kalilauge, zu enthalten und mit diesen ergänzt zu werden, so daß die Führung der Reinigungsbäder erheblich vereinfacht wird. Bei dem Ansatz der Reinigungslaugen kann es allerdings vorteilhaft sein, eine kleine Menge Wirkstoffe zuzudosieren, um ein besseres Einarbeiten der Bäder zu gewährleisten.

Es war schon bekannt, Papiermassen, Klebstoffen oder Druckpasten bei der Herstellung Antischaummittel zuzusetzen. Diese Antischaummittel sollten ein Schäumen bei der Herstellung der Stoffe verhindern und sind daher nicht nach den Gesichtspunkten ausgewählt, die für die Schaumverhinderung in Reinigungslösungen maßgeblich sind. Es ist weiterhin bekannt, in der Papierindustrie Polyphosphate den Zellstoffmassen zuzusetzen, um die Eigenschaften der Papiere zu verändern. Hierbei liegen die in das Papier eingearbeiteten Mengen wegen des anderen Verwendungszwecks um Größenordnungen niedriger als diejenigen, die zur Zuführung der Polymerphosphate mittels des Etikettenpapiers als Wirkstoffe in Reinigungslösungen notwendig sind.

Beispiel 1: Die Wirkung des durch das Etikettenpapier den Reinigungs-laugen zugeführten Komplexbildners für die Härtebildner des Wassers wurde wie folgt getestet:

Es wurde ein Papier der folgenden Zusammensetzung verwendet:

	70 %	Fichtensulfidzellstoff	
	20 %	Buchensulfidzellstoff	
	10 %	Strohzellstoff	
Mahlgrad:	40°	SR	
Hilfsstoffe:	2,5 %	Harzleim	
	2,3 %	Alaun	Eintrag im Holländer (pH 4,5)
	15,0 %	China-Clay	
	4,0 %	Harnstoff-Formaldehyd-Harz	
	0,5 %	kationische Stärke	Eintrag in Bütte (pH mit Schwefel- säure auf 4,5 eingestellt)

Das Produkt wurde in der Bütte mit heißem Wasser ausgefällt und anschließend oberflächengeleimt mit einer Lösung, die 3,5 % Trinatriumhydroxyäthan-1,1-diphosphonat und 5 % wasserlösliche Stärke enthielt. Das Papiergewicht betrug 82 g/m<sup>2</sup>. Pro dm<sup>2</sup> enthielt das Papier 32 mg Hydroxyäthan-1,1-diphosphonsäure.

Als Alkalilösung wurde eine 1 %ige Natriumlauge verwendet. Die gleichen Ergebnisse wurden bei Verwendung von 1 %iger

Kalilauge erzielt. Diesen Reinigungsauflösungen wurden steigende Papiermengen zugesetzt, ca. 30 Minuten auf 65° C erwärmt und anschließend das Papier entfernt. Gewogene Versuchsbleche (Chrom-Nickel-Stahl) wurden in die so präparierten Lösungen bei 50° C 2 Minuten getaucht, anschließend 2 Minuten in Wasser gespült und getrocknet. Dieser Zyklus wurde 500mal wiederholt. Anschließend wurde durch erneutes Wiegen der Belag bestimmt. Die Wasserhärte betrug 16° bzw. 36° d.H.

Die Belagswerte sind in Tabelle 1 zusammengefaßt. Zum Vergleich wurde ein Papier der obengenannten Zusammensetzung verwendet, das ohne Zusatz von Hydroxyäthan-1,1-diphosphonsäure oberflächengeleimt war. Ein dm<sup>2</sup>/l Papier entspricht in der Praxis ca. 1000 Flaschen/m<sup>3</sup>.

Henkel & Cie. GmbH  
Patentabteilung

D 3288

Tabelle 1

Zugesetzte Papiermenge (dm <sup>2</sup> /l)	entsprechender Flaschendurchsatz (m <sup>3</sup> )	Belag in g/m <sup>2</sup>			Papier mit Hydroxy- äthan-1,1-di- phosphonat (1 % NaOH) 36° d.H.
		unbelagtes Papier (1 % NaOH) 16° d.H.	Papier mit Hydroxyäthan- 1,1-diphosphonat (1 % NaOH) 16° d.H.	unbelagtes Papier (1 % NaOH) 36° d.H.	
1	1 000	20	0,73	50	6,17
3	3 000	20	0,70	50	4,80
5	5 000	20	0,71	50	4,56
7,5	7 500	20	0,66	50	4,70
10	10 000	20	0,73	50	4,16
15	15 000	20	0,28	-	-
					1617118

109808/1917.

BAD ORIGINAL

Beispiel 2: Die Wirkung der durch Etikettenleime der Reinigungslösung zugeführten Netz- und Antischaummittel wurde wie folgt getestet.

Ein Papier der Zusammensetzung, wie in Beispiel 1 beschrieben, wurde einmal mit 250 mg eines handelsüblichen Dextrinleims beschichtet, zum anderen mit 250 mg des gleichen Dextrinleims, dem 1 % eines Umsetzungsproduktes von Polyglycerin mit 7 Mol Propylenoxyd/OH-Gruppe (Trübungspunkt  $24^{\circ}\text{C}$ ) zugesetzt waren.

Beide Papiere wurden einer Reinigungslauge (1 %ige Natronlauge) in steigender Menge zugesetzt. Jeweils 1 Liter der 1 %igen Natronlauge wurde mit  $1\text{ dm}^2$  bis  $50\text{ dm}^2$  Papier versetzt und 30 Minuten auf  $65^{\circ}\text{C}$  erwärmt. Anschließend wurde das Papier aus der Lauge entfernt und das Schaumverhalten der einzelnen Lösungen gemessen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 zusammengestellt.

Die gleichen Ergebnisse wurden bei Verwendung einer 1 %igen Kalilauge als Reinigungslösung erzielt.

Henkel & Cie. GmbH  
 Patentabteilung  
 D 3288

Tabelle 2

3.

Papiermenge (dm <sup>2</sup> /l)	Leimmenge (mg/l)	Flaschendurchsatz (m <sup>3</sup> )	Papier + Dextrin- leim	Schaumvolumen (cm <sup>3</sup> ) Papier und Dextrinleim mit 1 % Umsetzungsprodukt aus Polyglycerin und 7 Mol Propylenoxyd/ OH-Gruppe
1	250	1 000	45	20
5	1 250	5 000	80	30
10	2 500	10 000	110	40
20	5 000	10 000	175	60
30	7 500	30 000	200	70
50	12 500	50 000	230	100
				1617118

109808/1917

ORIGINAL INSPECTED



Beispiel 3: Die Wirkung der durch das Bedruckungsmaterial den Reinigungsanlagen zugeführten Netz- und Antischaummittel wurde wie folgt getestet:

Für die Versuche wurde eine handelsübliche schwarze Druckfarbe (Handelsname "Autochromschwarz N streng") verwendet, der 1 % eines Umsetzungsproduktes von Polyglycerin mit 5 Mol Propylenoxyd/OH-Gruppe (Trübungspunkt  $35,5^{\circ}\text{C}$ ) zugesetzt waren. Für die Bedruckung von  $1\text{ dm}^2$  Papier bzw. einer Flasche sind ca. 50 mg Bedruckungsmaterial erforderlich.

Einer Reinigungslauge (1 %ige Natronlauge) wurde bei  $65^{\circ}\text{C}$  steigende Mengen eines Papiers mit Druckfarbe (Zusammensetzung wie im Beispiel 1) zugesetzt und 30 Minuten in der Lösung belassen. Anschließend wurde das Papier aus der Lösung entfernt und das Schaumverhalten der Lösungen gemessen. Zum Vergleich wurde Papier mit der gleichen Druckfarbe, aber ohne Zusatz verwendet. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3 zusammengefaßt.

Die gleichen Ergebnisse wurden erzielt, wenn als Reinigungslauge eine 1 %ige Kalilauge verwendet wurde.

Honkel & Cie. GmbH  
Patentabteilung

D 3288

Tabelle 2

15.

Papiermenge (dm <sup>2</sup> /l)	Druckfarbennusatz (mg/l)	Flaschendurchsatz (mg/l)	Schaumvolumen (cm <sup>3</sup> )	
			Papier + Druck- farbennusatz	Papier + Druckfarbennusatz mit 1 g Umsetzungsprodukt von Polyglycerin mit 6 Mol Propylenoxyd/OH-Gruppe
1	50	1 000	50	25
5	250	5 000	70	50
10	500	10 000	110	75
20	1 000	20 000	150	80
30	1 500	30 000	200	90
50	2 500	50 000	250	100

1617118

- 16 -

109808/1917

BAD ORIGINAL

Beispiel 4: Es wurde das Schaumverhältnis von Reinigungs-  
lösungen bestimmt, denen steigende Mengen Etikettenpapier  
der Zusammensetzung wie in Beispiel 1, das mit  $250 \text{ mg/dm}^2$   
eines handelsüblichen Dextrinleims und  $50 \text{ mg/dm}^2$  einer  
handelsüblichen schwarzen Druckfarbe versehen war, zugesetzt.  
Es wurde einmal Dextrinleim und Druckfarbe mit je einem Zusatz  
von 1 % eines Umsetzungsproduktes von Polyglycerin mit 7 Mol  
Propylenoxyd/OH-Gruppe (Trübungspunkt  $24^\circ \text{ C}$ ) verwendet,  
zum anderen Dextrinleim und Druckfarbe ohne Zusatz. Die Papiere  
wurden den Reinigungslaugen (1 % Natronlauge) zugesetzt und  
30 Minuten auf  $65^\circ \text{ C}$  erwärmt. Nach dem Austrag des Papiers  
wurde das Schaumverhalten der Lösungen gemessen.  
Die Ergebnisse sind in Tabelle 4 zusammengefaßt.

Tabelle 4

D 3288

17

Papiermenge (dm <sup>2</sup> /l)	Leim (mg/l)	Druckfarben- zusatz (mg/l)	Flaschen- durchsatz (m <sup>3</sup> )	Schaum (cm <sup>3</sup> ) Papier m. Zusatz von: Leim ohne Anti- schaummittel, Be- druckungsmaterial ohne Antischaummittel	Papier mit Zusatz von: Leim mit 1 % Umsetzungs- produkt von Polyglycerin mit 7 Mol Propylenoxyd/ OH-Gruppe; Bedruckungsmaterial mit Umsetzungsprodukt von Polyglycerin mit 7 Mol Propylenoxyd/OH-Gruppe
1	250	50	1 000	80	20
5	1 250	250	5 000	120	30
10	2 500	500	10 000	180	50
20	5 000	1 000	20 000	280	60
30	7 500	1 500	30 000	350	80
50	12 500	2 500	50 000	500	80
					1617118

109808/1917

BAD ORIGINAL

Beispiel 5: In einer automatischen Flaschenreinigungsanlage von 10 000 Flaschen Nennleistung/h wurden etikettierte Flaschen gereinigt. Die Etikettengröße betrug  $80 \text{ cm}^2$ , der Leimauftrag  $200 \text{ mg/Flasche}$  und das Bedruckungsmaterial  $45 \text{ mg/Flasche}$ . Das Etikettenpapier enthielt  $3,5 \text{ g/m}^2$  Aminotrimethylenphosphonsäure. Dem Leim und dem Bedruckungsmaterial war  $1 \%$  eines Anlagerungsproduktes von Äthylenoxyd an Polypropylen-glykol (PLURONIC L 61) zugesetzt. Als Reinigungslauge wurde eine  $1 \%$ ige Natronlauge verwendet bei einer Arbeitstemperatur von  $70^\circ \text{ C}$ . Das Betriebswasser hatte eine Wasserhärte von  $17^\circ \text{ d.H.}$  Zu Beginn des Spülgangs wurden der Reinigungslauge  $30 \text{ g/m}^3$  Aminotrimethylenphosphonsäure zugesetzt. Die Reinigungslauge wurde nur mit Natronlauge ergänzt. Es konnte eine einwandfreie Reinigung bei sehr geringer Schaumentwicklung und ohne Auftreten von Versteinungen erzielt werden.

Beispiel 6: In einer automatischen Flaschenpülmaschine mit einer Nennleistung von 10 000 Flaschen/h wurden etikettierte Bierflaschen gereinigt. Die Etikettengröße betrug  $110 \text{ cm}^2$ , der Leimauftrag  $250 \text{ mg/Flasche}$  und das Bedruckungsmaterial  $60 \text{ mg}$ . Das Etikettenpapier enthält  $3 \text{ g/m}^2$  eines Gemisches aus Hydroxyäthan-1,1-diphosphonsäure und Äthylendiamintetramethylenphosphonsäure (Verhältnis 1 : 1) in Form ihrer Natriumsalze. Dem Leim und den Druckfarben waren  $1 \%$  eines Anlagerungsproduktes von Äthylen- und Propylenoxyd an Äthylendiamin

(BRENCHIC 701) zugesetzt. Als Reinigungslauge wurde eine 2,5 %ige Natronlauge verwendet. Das Betriebswasser hatte eine Wasserhärte von  $23^{\circ}$  d.H. Die Arbeitstemperatur betrug  $60^{\circ}$  C. Zu Beginn des Spülprozesses wurden der Reinigungslauge  $40 \text{ g/l}$  Hydroxyäthan-1,1-diphosphonsäure zugesetzt. Ergänzt wurde die Reinigungslauge entsprechend dem Abfall der Alkalität ausschließlich mit 50 %iger Natronlauge. Es konnte über lange Zeiten ohne Versteinung und bei sehr geringer Schaumentwicklung eine einwandfreie Reinigung der Bierflaschen erzielt werden.

Beispiel 7: In einer automatischen Flaschenspülmaschine mit einer Stundenleistung von 15 000 Flaschen wurden etikettierte Limonadenflaschen gereinigt. Das Gewicht der Bedruckung betrug ca.  $75 \text{ mg/Flasche}$  und den Druckfarben waren 1,2 % eines Umsetzungsproduktes von Triäthanolamin mit 27 Mol Propylenoxyd (Erüfungspunkt  $30,5^{\circ}$  C) und 5 % Hydroxyäthan-1,1-diphosphonsäuremonomethylester zugesetzt. Als Reinigungslauge wurde eine 2 %ige Natronlauge bei  $65^{\circ}$  C verwendet. Das Betriebswasser hatte eine Härte von  $7^{\circ}$  d.H. Die Ergänzung der Reinigungslösung wurde entsprechend dem Abfall der Alkalität mit

konzentrierter Natronlauge vorgenommen. Bei nur sehr geringer Schaumentwicklung war die Reinigung der Limonadenflaschen einwandfrei, und es traten keine Versteinerungen in der Maschine auf.

Beispiel 8: In einer automatischen Flaschenspülmaschine mit einer Stundenleistung von 15 000 Flaschen wurden etikettierte Mineralwasserflaschen gereinigt. Die Größe der Etiketten betrug ca.  $95 \text{ cm}^2$ , der Klebstoffauftrag 250 mg/Flasche und das Bedruckungsmaterial 45 mg/Flasche. Dem Etikettenpapier waren bei der Herstellung 5 % eines Umsetzungsproduktes von Triäthanolamin mit 17,5 Mol Propylenoxyd (Trübungspunkt  $41,5^\circ \text{C}$ ), 4 % Tripolyphosphat und 2 % Aminoäthan-1,1-diphosphonsäure (Natriumsalz) zugesetzt worden. Klebstoff und Bedruckung enthielten je 0,5 % eines Umsetzungsproduktes von Triäthylentetramin mit 100 Mol Propylenoxyd (Trübungspunkt  $14^\circ \text{C}$ ). Als Reinigungslösung wurde eine 1,5 %ige Natronlauge bei einer Temperatur von  $65^\circ \text{C}$  verwendet. Das Betriebswasser hatte eine Härte von  $27^\circ \text{d.H.}$  Zu Beginn des Spülprozesses wurden der Reinigungslauge  $200 \text{ g/m}^3$  Tripolyphosphat zugesetzt. Ergänzt wurde die Reinigungslauge entsprechend dem Abfall der Alkalität ausschließlich mit konzentrierter Natronlauge. Die Reinigung der Flaschen war einwandfrei. Auch bei einer längeren Versuchsdauer trat keine störende Schaumbildung oder Versteinerung auf.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Reinigung von etikettierten starren Gegenständen, vorzugsweise Flaschen und Behälter, dadurch gekennzeichnet, daß den Reinigungslaugen geeignete Wirkstoffe, wie Komplexierungsmittel für die Härtebildner des Wassers, Netz- und Antischaummittel sowie gegebenenfalls Reinigungsverstärker durch die eingebrachten Etiketten, denen diese Wirkstoffe eingearbeitet sind, zugeführt werden.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß den Reinigungslaugen als Komplexierungsmittel für die Härtebildner des Wassers Hydroxy- und/oder Aminoalkylphosphonsäuren mit mindestens 2 Phosphoratomen im Molekül bzw. deren wasserlösliche Salze oder Partialester mit niederen Alkoholen durch die eingebrachten Etiketten zugeführt werden.
3. Verfahren nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß den Reinigungslaugen als Netz- und Antischaummittel alkali-stabile, oberflächenaktive und schaumdrückende nichtionogene Substanzen durch die eingebrachten Etiketten zugeführt werden.



4. Verfahren nach Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß den Reinigungslaugen als Netz- und Antischaummittel oberflächenaktive, schaumdrückende Polyäthylen- und Polypropylenaddukte mit Trübungspunkten zwischen 10° und 60° C durch die eingebrachten Etiketten zugeführt werden.
5. Verfahren nach Anspruch 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Komplexierungsmittel für die Härtebildner des Wassers dem Etikettenpapier und der Papierbelegung, die Netz- und Antischaummittel den Klebstoffen und Bedruckungsmaterialien eingearbeitet sind.
6. Verfahren nach Anspruch 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß den Reinigungslaugen als Reinigungsverstärker Orthophosphate oder Polymerphosphate durch die eingebrachten Etiketten zugeführt werden.

H e n k e l   &   C i e. GmbH.,  
ppa.                      i. A.

*Dr. Arnold*  
(Dr. Arnold)

*Glasmann*  
(Dr. Glasmann)

Neue Unterlagen (Art. 7 § 1 Abs. 2 Nr. 1 Satz 3 des Änderungsges. v. 1974)

109808/1917

BAD ORIGINAL

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**